

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Laura M. ZANIBELLI, et al.

GAU:

SERIAL NO: 09/539,877

EXAMINER:

FILED: March 31, 2000

FOR: CATALYTIC COMPOSITION FOR THE UPGRADING
OF HYDROCARBONS HAVING BOILING POINTS
WITHIN THE NAPHTHA RANGE

REQUEST FOR PRIORITY



ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
ITALY	MI99 A 001002	May 7, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

Docket No. 2264-0318-0X

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Laura M. ZANIBELLI, et al.

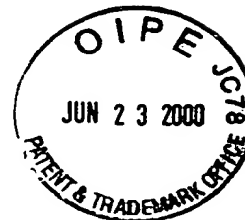
GAU:

SERIAL NO: 09/539,877

EXAMINER:

FILED: March 31, 2000

FOR: CATALYTIC COMPOSITION FOR THE UPGRADING
OF HYDROCARBONS HAVING BOILING POINTS
WITHIN THE NAPHTHA RANGE



**FILING OF ENGLISH TRANSLATION
OF PRIORITY DOCUMENT**

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

Applicants submit herewith an English translation of Italian Patent Application No. MI99 A 001002, filed May 7, 1999.

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Norman F. Oblon".

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Frederick D. Vastine

Registration No. 27,013



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)



MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



INV. IND.

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per

N. MI99 A 001002

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

17 MAG. 2000

Roma, li

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

Ing. ROMANI

Giuseppe Romani



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione AGIP PETROLI S.p.A. codice 0292900588
Residenza ROMA SP
2) Denominazione ENITECNOLOGIE S.p.A. codice 07562850151
Residenza SAN DONATO MILANESE - MI

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome GENNARI MARCO E ALTRI cod. fiscale 07262850151
denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE SPA - BREVETTI E LICENZE
via F. MARITANO n. 26 città S. DONATO MILANESE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) C10G gruppo/sottogruppo _____

COMPOSIZIONE CATALITICA PER L'UPGRADING DI IDROCARBURI AVENTI PUNTI
DI EBOLLIZIONE NELL'INTERVALLO DELLA NAFTA

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA _____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) ZANIBELLI LAURA MARIA 3) FERRARI MARCO
2) ARRIGONI VIRGINIO 4) BERTI DONATELLA

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
1) <u>NESSUNA</u>				
2) _____				

SCIoglimento RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione _____

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

N. es.	PROV	RIS	Descrizione
Doc. 1) <u>2</u>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) <u>0</u>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) <u>2</u>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	XXXXXXX, procedura di riferimento procura generale
Doc. 4) <u>1</u>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	designazione inventore
Doc. 5) <u>0</u>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) <u>0</u>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) <u>0</u>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale lire

565.000. = (CINQUECENTOSESSANTACINQUEMILA)

obbligatorio

COMPILATO IL 06 05 1999

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

IL MANDATARIO DR. MARCO GENNARI

CONTINUA S/NO NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA S/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI99A 0001002

Reg. A

L'anno millenovecento NOVANTANOVE

il giorno

SETTE

del mese di

MAGGIO

il (i) richiedente (i) sopraindicato (i) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredate di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

Il depositante

timbro
dell'ufficio

Il rogante
CARTONE SIMAURIZIO

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M199A001002

REG. A

DATA DI DEPOSITO

07.05.1999

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ / /

D. TITOLO

COMPOSIZIONE CATALITICA PER L'UPGRADING DI IDROCARBURI AVENTI PUNTI DI EBOLLIZIONE
NELL'INTERVALLO DELLA NAFTA

L. RIASSUNTO

Viene descritto un processo per l'upgrading di miscele di idrocarburi che bollono nell'intervallo della nafta contenenti impurità di zolfo, cioè un processo di idrodesolforazione con contemporanea isomerizzazione di scheletro e ridotto grado di idrogenazione delle olefine contenute in dette miscele di idrocarburi, il tutto condotto in un unico stadio. Il processo viene realizzato in presenza di un sistema catalitico comprendente un metallo del gruppo VI B, un metallo del gruppo VIII e un supporto di natura acida costituito da una silico-allumina mesoporosa.

M. DISEGNO



my

COMPOSIZIONE CATALITICA PER L'UPGRADING DI IDROCARBURI AVENTI
PUNTI DI EBOLLIZIONE NELL'INTERVALLO DELLA NAFTA.

Agip Petroli S.p.A.- Via Laurentina 449 - Roma

E7 MAG. 1999

Enitecnologie S.p.A.- Via Maritano 26 - S. Donato Mil.

M199 A 001 002

Descrizione

La presente invenzione riguarda un processo per l'upgrading di miscele di idrocarburi che bollono nell'intervallo della nafta contenenti impurità di zolfo, cioè un processo di idrodesolforazione con contemporanea isomerizzazione di scheletro e ridotto grado di idrogenazione delle olefine contenute in dette miscele di idrocarburi, il tutto condotto in un unico stadio. Il processo viene realizzato in presenza di un sistema catalitico comprendente un metallo del gruppo VI B, un metallo del gruppo VIII e un supporto di natura acida costituito da una silico-allumina mesoporosa.

Questo sistema catalitico può essere utilizzato, in particolare, per l'upgrading di miscele di idrocarburi che bollono nell'intervallo della nafta derivanti da processi di cracking, preferibilmente di miscele di idrocarburi aventi punto di ebollizione nell'intervallo della nafta derivanti da cracking catalitico FCC (Fluid Catalitic Cracking).

Gli idrocarburi che bollono nell'intervallo della nafta derivanti da FCC (i.e. taglio benzina) vengono utilizzati come componente del blending delle benzine. A questo scopo, è necessario che abbiano un alto numero di ottano assieme ad un

my

basso contenuto di zolfo, per rispondere ai limiti di legge che diventano sempre più severi, allo scopo di ridurre l'emissione di contaminanti. Lo zolfo presente nelle miscele di benzine infatti ha origine soprattutto (>90%) dal taglio benzina derivante da FCC.

Questo taglio è anche ricco in olefine, che hanno un alto numero di ottano. I processi di idrogenazione utilizzati per la desolforazione idrogenano anche le olefine presenti, con conseguente considerevole riduzione del numero di ottano (RON e MON). Si è quindi avvertita la necessità di trovare un sistema catalitico che faccia diminuire il contenuto in zolfo nelle miscele di idrocarburi che bollono nell'intervallo della nafta e, nello stesso tempo, minimizzi la perdita ottanica (RON e MON), il che si può ottenere ad esempio per isomerizzazione di scheletro delle olefine presenti e/o inibendo l'idrogenazione del doppio legame olefinico.

E' noto l'uso di zeoliti con media dimensione dei pori come catalizzatori di isomerizzazione e conseguente recupero di ottano di cariche già sottoposte a desolforazione (US 5298150, US 5320742, US 5326462, US 5318690, US 5360532, US5500108, US 5510016, US 5554274, US 599439). In questi processi noti, al fine di ottenere l'idrodesolforazione con una perdita di ottano ridotta, è necessario operare in due stadi, utilizzando nel primo stadio catalizzatori atti alla desolforazione e nel secondo stadio catalizzatori per recuperare il numero di ottano.

MY

US 5.378.352 descrive un processo in un solo stadio per desolfurare frazioni idrocarburiche, con punti di ebollizione nell'intervallo delle benzine, facendo uso di un catalizzatore che comprende un metallo dell'VIII gruppo, un metallo del gruppo VI B e una zeolite.

In MI97A 002288 è descritto un sistema catalitico in grado di isomerizzare n-paraffine aventi un numero di atomi di carbonio superiore a 15 che comprende:

a) un supporto di natura acida costituito da un gel di silice e allumina amorfo ai raggi X, con un rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da 30/1 a 500/1, avente un'area superficiale compresa tra 500 e 1000 m^2/g , una porosità compresa tra 0.3 e 0.6 ml/g e diametro dei pori nell'intervallo 10-40 Å;

b) una miscela di metalli appartenenti ai gruppi VI B e VIII depositati sul supporto in quantità globale compresa tra 2 e 50 % in peso sul totale (a) + (b).

Preferibilmente il supporto acido del catalizzatore ha un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 50/1 e 300/1 e una porosità compresa tra 0.4 e 0.5 ml/g .

La miscela di metalli (b) è costituita preferibilmente da un metallo del gruppo VI B scelto tra molibdeno e tungsteno, in quantità compresa tra 5 e 35 % in peso, e da un metallo del gruppo VIII non nobile scelto tra nichel e cobalto, in quantità compresa tra 0.1 e 5 % in peso.

Il supporto a base di gel di silice e allumina può essere

///

convenientemente preparato secondo quanto descritto nel brevetto US 5.049.536 o nella domanda di brevetto EP 659478. Detto supporto può essere utilizzato tal quale per la deposizione della fase metallica (b) oppure nella forma estrusa, quale ad esempio quella descritta in EP 550922 e EP 665055. La fase metallica (b) del catalizzatore può essere introdotta mediante impregnazione acquosa bagnando il supporto, o il supporto estruso, con una soluzione acquosa di un composto di un metallo del gruppo VI B, essiccando il prodotto risultante che viene quindi impregnato con una soluzione acquosa di un composto del metallo del gruppo VIII e nuovamente essiccato. Si procede quindi ad una calcinazione in atmosfera ossidante ad una temperatura compresa tra 200 e 600°C. In alternativa un'unica soluzione acquosa contenente entrambi i composti dei metalli dei gruppi VI B e VIII può essere utilizzata per introdurre contemporaneamente detti metalli. Nel caso dell'impregnazione alcolica il supporto acido viene sospeso in una soluzione alcolica contenente entrambi i composti dei metalli dei gruppi VI B e VIII. Dopo impregnazione il solido viene essiccato e calcinato.

Queste composizioni catalitiche sono utili nella idroisomerizzazione di n-paraffine aventi un numero di atomi di carbonio superiore a 15 per ottenere basi per olii lubrificanti caratterizzate da un basso "pour point" e da un alto indice di viscosità.

E' stato ora inaspettatamente trovato che utilizzando queste



MM

composizioni catalitiche, eventualmente contenenti anche una maggior percentuale di metalli, è possibile desolforare, con alti valori di conversione, miscele di idrocarburi che bollono nel range della nafta contenenti zolfo e olefine e contemporaneamente ottenere l'isomerizzazione di scheletro delle olefine presenti con un basso grado di idrogenazione del doppio legame olefinico. Questo sistema catalitico è attivo anche a temperature e pressioni più basse di quelle usate di preferenza nell'arte nota per la idrodesolforazione.

Sia l'isomerizzazione di scheletro che la ridotta idrogenazione olefinica concorrono ad ottenere miscele di idrocarburi che bollono nell'intervallo della nafta con perdite di RON (research octane number) e MON (motor octane number) molto basse.

I risultati ottenuti non riguardano solo la desolforazione dei tagli idrocarburici che bollono nell'intervallo della "nafta pesante" (circa 130°-250°C), ovvero tagli poveri in olefine, ma anche casi di alimentazioni di "full range nafta", che bollono nell'intervallo 35°-250°C, ovvero in casi di tagli ricchi in olefine. Infatti il processo della presente invenzione fornisce elevata selettività per la desolforazione a ridotta attività idrogenante, il che rappresenta un ulteriore vantaggio in termini di recupero ottanico nella benzina finale.

Un primo oggetto della presente invenzione è quindi un processo di idrodesolforazione di miscele di idrocarburi aventi intervalli di ebollizione compresi tra C₄ e 250°C, contenenti olefine ed

M

almeno 150 ppm di zolfo, con contemporanea isomerizzazione di scheletro di dette olefine, che comprende porre a contatto dette miscele di idrocarburi, in presenza di idrogeno, con una composizione catalitica comprendente :

a) un supporto di natura acida costituito da un gel di silice e allumina amorfo ai raggi X, con un rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da 30/1 a 500/1, avente un'area superficiale compresa tra 500 e 1000 m^2/g , una porosità compresa tra 0.3 e 0.6 ml/g e diametro dei pori nell'intervallo 10-40 Å;

b) una miscela di metalli appartenenti ai gruppi VI B e VIII depositati sul supporto in quantità globale compresa tra 2 e 67 % in peso sul peso totale (a) + (b).

Preferibilmente il supporto acido del catalizzatore ha un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 50/1 e 300/1 e una porosità compresa tra 0.4 e 0.5 ml/g .

Secondo un aspetto preferito della presente invenzione la miscela di metalli (b) è costituita da un metallo del gruppo VI B, preferibilmente scelto tra molibdeno e tungsteno, e da un metallo del gruppo VIII, preferibilmente scelto tra cobalto e nichel.

E' un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione che la miscela di metalli (b) sia costituita da molibdeno e cobalto.

Il metallo del gruppo VI B è preferibilmente in quantità compresa tra 5 e 50 % in peso rispetto al peso totale di (a)+(b) , ancor più preferibilmente in quantità compresa tra 8 e 30 % in peso. Il

MM

metallo del gruppo VIII è in quantità compresa tra 0.5 e 10 % in peso rispetto al totale (a)+(b), ancor più preferibilmente in quantità compresa tra 1 e 5 % in peso.

Le percentuali in peso del metallo del gruppo VI B e del metallo del gruppo VIII si riferiscono al contenuto di metalli espresso come elemento metallico del gruppo VI B ed elemento metallico del gruppo VIII; nel catalizzatore finale, dopo calcinazione, detti metalli sono in forma di ossido. Secondo un aspetto particolarmente preferito il rapporto molare tra il metallo del gruppo VIII e il metallo del gruppo VI è inferiore o uguale a 2, preferibilmente inferiore o uguale a 1.

Il supporto gel di silice e allumina può essere convenientemente preparato come descritto in US 5049536, in EP 659.478 o in EP 812804. In particolare, si prepara una soluzione acquosa di un tetra-alchil ammonio idrossido (TAA-OH), dove per alchile si intende ad esempio n-propile o n-butile, di un composto solubile di alluminio capace di idrolizzare in Al_2O_3 e di un composto solubile di silicio capace di idrolizzare in SiO_2 , la quantità dei reagenti in soluzione essendo tale da rispettare i seguenti rapporti molari:

SiO_2/Al_2O_3 da 30/1 a 500/1;

TAA-OH/ SiO_2 da 0.05/1 a 0.2/1;

H_2O/SiO_2 da 5/1 a 40/1.

Si riscalda la soluzione così ottenuta fino a gelificazione, si essicca il gel ottenuto e lo si calcina in atmosfera inerte e

quindi in atmosfera ossidante.

Il supporto acido (a) del catalizzatore che viene utilizzato nel processo della presente invenzione può essere utilizzato tal quale oppure in forma di estruso con leganti tradizionali, quali ad esempio ossido di alluminio, bohemite o pseudobohemite. Il supporto e il legante possono essere pre-miscelati in rapporti ponderali compresi tra 30:70 e 90:10, preferibilmente tra 50:50 e 70:30. Al termine della miscelazione, il prodotto ottenuto viene consolidato nella forma finale desiderata, ad esempio in forma di cilindretti estrusi o pastiglie. Secondo un aspetto preferito il supporto gel di silice e allumina (a) può essere legato con bohemite o pseudobohemite come descritto in EP 550.992. Ancor più preferibilmente viene utilizzato il materiale in forma estrusa descritto in EP 665.055, consistente in un legante inerte e gel di silice e allumina ottenuto nel modo seguente:

(a) preparando una soluzione acquosa di un tetraalchilammonio idrossido (TAA-OH), un composto solubile di alluminio capace di idrolizzare in Al_2O_3 e un composto di silicio capace di idrolizzare in SiO_2 , nei seguenti rapporti molari tra di loro

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da 30/1 a 500/1;

$\text{TAA-OH}/\text{SiO}_2$ da 0.05/1 a 0.2/1;

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ da 5/1 a 40/1.

(b) riscaldando la soluzione così ottenuta per provocare l'idrolisi e la gelificazione ed ottenere una miscela A con viscosità compresa tra 0.01 e 100 Pa sec;



14

(c) aggiungere alla miscela A prima un legante appartenente alla classe delle bohemiti o delle pseudobohemiti, in rapporto ponderale con la miscela A compreso tra 0.05 e 0.5, e quindi un acido minerale od organico in quantità compresa tra 0.5 e 8 g per 100 g di legante;

(d) miscelando e riscaldando ad una temperatura compresa tra 40° e 90°C la miscela ottenuta al punto (c) fino all'ottenimento di una pasta omogenea che viene sottoposta ad estrusione;

(e) essiccamento dell'estruso e calcinazione in atmosfera ossidante.

Per quanto riguarda la fase metallica (b) del catalizzatore, la si può introdurre mediante impregnazione acquosa o alcolica. Secondo la prima tecnica il gel di silice ed allumina, anche in forma estrusa, viene bagnato con una soluzione acquosa di un composto di un metallo del gruppo VI B, ad esempio ammonio eptamolibdato, si essicca il prodotto risultante, eventualmente lo si calcina, e lo si impregna con una soluzione acquosa di un composto del metallo del gruppo VIII, ad esempio cobalto nitrato. Si essicca e si procede quindi ad una calcinazione in atmosfera ossidante ad una temperatura compresa tra 200 e 600°C. In alternativa un'unica soluzione acquosa contenente entrambi i composti dei metalli dei gruppi VI B e VIII può essere utilizzata per introdurre contemporaneamente detti metalli.

Nel caso dell'impregnazione alcolica il supporto acido viene sospeso in una soluzione alcolica contenente entrambi i composti

M

dei metalli dei gruppi VI B e VIII. Dopo impregnazione il solido viene essiccato e calcinato.

I catalizzatori utilizzati nella presente invenzione in cui la componente (b) corrisponde ad una miscela di metalli appartenenti al gruppo VI B e VIII, preferibilmente cobalto e molibdeno, depositati sul supporto in quantità globale maggiore di 50 % e minore o uguale a 67 % in peso sul totale (a)+(b) sono nuovi e sono un ulteriore oggetto della presente invenzione. Secondo un aspetto preferito queste nuove composizioni catalitiche contengono il metallo del gruppo VI B in quantità maggiore di 45% e minore o uguale al 57 % in peso rispetto al totale (a)+(b), e il metallo del gruppo VIII in quantità compresa tra 5 e 10 % in peso rispetto al totale (a)+(b).

E' anche un ulteriore oggetto della presente invenzione una composizione catalitica comprendente:

a) un supporto di natura acida costituito da un gel di silice e allumina amorfo ai raggi X, con un rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da 30/1 a 500/1, avente un'area superficiale compresa tra 500 e 1000 m^2/g , una porosità compresa tra 0.3 e 0.6 ml/g e diametro dei pori nell'intervallo 10-40 Amstrong;

b) una miscela di cobalto e molibdeno depositati sul supporto in quantità globale compresa tra 2 e 50 % in peso sul peso totale della composizione catalitica (a) + (b).

Il procedimento della presente invenzione viene preferibilmente condotto ad una temperatura compresa fra 220° e 360°C, ancor più

MY

preferibilmente compresa tra 250° e 330°C , ad una pressione compresa fra 5 e 20 kg/cm^2 , ancor più preferibilmente tra 5 e 10 kg/cm^2 , ad un WHSV compreso fra 1 e 10 ore^{-1} , ancor più preferibilmente tra 2 e 6 ore^{-1} . La quantità di idrogeno è compresa fra 100 e 500 volte la quantità degli idrocarburi presenti (Nl/l), ancor più preferibilmente tra 200 e 400 volte.

La miscela di idrocarburi che può essere desolforata secondo la presente invenzione contiene più di 150 ppm di zolfo. Per esempio delle miscele idrocarburiche con un contenuto di zolfo superiore a 600 ppm, o persino superiore a 10000 ppm possono essere sottoposte a idrodesolforazione.

Le miscele di idrocarburi che sono sottoposte a idrodesolforazione secondo il procedimento della presente invenzione sono miscele aventi intervalli di ebollizione compresi nell'intervallo da C_4 a 250°C , dove con C_4 si intende la temperatura di ebollizione di una miscela di idrocarburi a quattro atomi di carbonio, e di preferenza sono sottoposte a idrodesolforazione miscele di idrocarburi che bollono nell'intervallo della nafta, cioè aventi intervalli di ebollizione compresi nell'intervallo da C_5 a circa 220°C , dove con C_5 si intende la temperatura di ebollizione di una miscela di idrocarburi a cinque atomi di carbonio.

I catalizzatori della presente invenzione vengono attivati, prima dell'uso, mediante sulfidazione secondo i metodi noti. Ad esempio la procedura di sulfidazione può essere effettuata in atmosfera.

MY

riducente di H_2S/H_2 alla temperatura di 300-500°C oppure per trattamento con solfuro di carbonio in atmosfera riducente sempre a 300-500°C.

Esempio 1

Preparazione catalizzatore A

2 g di alluminio isopropilato vengono disciolti a temperatura ambiente in 68.5 g di soluzione acquosa di tetrapropilammonio idrossido (TPA-OH al 13.35 % in peso). La soluzione viene riscaldata a 60°C e vengono aggiunti 104.1 g di tetraetilsilicato (TES). La miscela risultante presenta i seguenti rapporti:

$$SiO_2/Al_2O_3 = 102, \quad TPA-OH/SiO_2 = 0.09$$

Mantenendo questa miscela sotto agitazione a 60 °C per 40 minuti, si ha la formazione di un gel omogeneo che viene essiccato in corrente d'aria a 90 °C e quindi calcinato a 550°C in corrente di azoto per 3 ore e successivamente in corrente d'aria per altre 10 ore alla stessa temperatura. Si ottiene un supporto (a) di gel di silice e allumina, amorfo ai raggi X, con resa quantitativa rispetto ai materiali inizialmente caricati, con un diametro dei pori compreso tra 10 e 40 Å, una porosità di 0.47 ml/g.

Il gel così ottenuto viene legato con pseudoboehemite, quest'ultima in quantità del 39 % in peso rispetto al peso totale del gel di silice e allumina calcinato più



M

il legante, estruso in pellet cilindrici e macinato (40-70 mesh, $A_{sup} = 660 \text{ m}^2/\text{g}$). 10 g del materiale così ottenuto sono quindi impregnati con ml 25 di soluzione acquosa contenente g.10,3 di $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ammonio eptamolibdato, nel seguito denominato EMA) e lasciati a riposo a temperatura ambiente per 20 ore. Segue essiccamento in stufa in aria a 110°C , per 2 ore. L'essiccato viene successivamente impregnato con ml 12 di soluzione acquosa contenente g. 1,17 di $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cobalto nitrato, nel seguito indicato CoN), lasciando il tutto a riposo a temperatura ambiente per 20 ore. Si essicca in stufa in aria a 110°C per 1,5 ore e si calcina a 500°C per 4 ore, in aria (rampa di salita: $180^\circ\text{C}/\text{ora}$). L'analisi chimica del catalizzatore A relativamente al contenuto di metalli è riportata in Tabella 1.

Esempio 2

Preparazione catalizzatore Al

2 g di alluminio isopropilato vengono disciolti a temperatura ambiente in 68.5 g di soluzione acquosa di tetrapropilammonio idrossido (TPA-OH al 13.35 % in peso). La soluzione viene riscaldata a 60°C e vengono aggiunti 104.1 g di tetraetilsilicato (TES). La miscela risultante presenta i seguenti rapporti:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102, \quad \text{TPA-OH}/\text{SiO}_2 = 0.09$$

M

Si mantiene la temperatura a 60-65°C fino all'ottenimento di una miscela A avente una viscosità di 0.011 Pa sec. Questa miscela, dopo invecchiamento a temperatura ambiente per 20 ore, viene posta in un miscelatore e ad essa vengono aggiunti, sotto miscelazione, pseudoboehemite Versal 150 (La Roche) in quantità del 39 % in peso rispetto al peso finale del componente a) gel di silice e allumina estruso con legante, e 2,16 g di metilcellulosa (Methocel Fluka 64625). Dopo circa un'ora di miscelazione vengono aggiunti 0.26 g di acido acetico glaciale e si porta la temperatura della camicia dell'impastatore a circa 50-60°C. Si continua la miscelazione a caldo fino all'ottenimento di una pasta omogenea di consistenza adatta per l'estrusione. Ad estrusione avvenuta si effettua un invecchiamento di una notte a temperatura ambiente , si essicca a 100°C per 5 ore e si calcina a 550°C per 8 ore in aria. 10 g del componente a) gel di silice e allumina estruso con legante così ottenuto sono quindi impregnati con ml 25 di soluzione acquosa contenente g.10,3 di $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ammonio eptamolibdato, nel seguito denominato EMA) e lasciati a riposo a temperatura ambiente per 20 ore. Segue essiccamento in stufa in aria a 110°C, per 2 ore. L'essiccato viene successivamente impregnato con ml 12

my

di soluzione acquosa contenente g. 1,17 di $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cobalto nitrato, nel seguito indicato CoN), lasciando il tutto a riposo a temperatura ambiente per 20 ore. Si essicca in stufa in aria a 110°C per 1,5 ore e si calcina a 500°C per 4 ore, in aria (rampa di salita: 180°C/ora). L'analisi chimica del catalizzatore Al relativamente al contenuto di metalli è uguale a quella del catalizzatore A.

Esempio 3

Preparazione catalizzatore B

10 g. di gel di silice e allumina preparato, estruso e macinato come descritto nell'esempio 1 sono impregnati con ml 22 di soluzione acquosa contenente g. 3,5 di EMA e lasciati a riposo a temperatura ambiente per 20 ore. Segue essiccamento in stufa in aria a 100°C , per 2 ore. L'essiccato viene successivamente impregnato con ml 12 di soluzione acquosa contenente g. 2,46 di CoN, lasciando il tutto a riposo a temperatura ambiente per 23 ore. Si essicca in stufa in aria a 100°C per 6 ore e si calcina a 550°C per 4 ore, in aria (rampa di salita: 180°C/ora). La analisi chimica del catalizzatore relativamente al contenuto di metalli è riportata nella Tabella 1.

Esempio 4

Preparazione catalizzatore C

my

13,3 g. di gel di silice e allumina preparato, estruso e macinato come descritto nell'esempio 1 sono impregnati con ml 29,2 di soluzione acquosa contenente g. 2,5 di EMA e lasciati a riposo a temperatura ambiente per 18 ore. Segue essiccamento in stufa in aria a 100°C, per 2 ore. L'essiccato viene successivamente impregnato con ml 29,2 di soluzione acquosa contenente g. 1,75 di CoN, lasciando il tutto a riposo a temperatura ambiente per 20 ore. Si essicca in stufa in aria a 100°C per 2 ore e si calcina a 550°C per 4 ore, in aria (rampa di salita: 180°C/h). La analisi chimica del catalizzatore relativamente al contenuto di metalli è riportata nella Tabella 1.

Esempio 5

Preparazione catalizzatore D


Si opera come nell'esempio 4 utilizzando un supporto acido gel di silice e allumina con un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 204$, estruso, ma non macinato. Questo supporto è preparato come descritto nell'esempio 1 utilizzando una quantità di TES pari a 208.2 g.

Esempio 6

Preparazione catalizzatore E

Si opera come nell'esempio 5, tranne per il fatto che il supporto gel di silice e allumina dopo l'estrusione viene macinato tra 40 e 70 mesh.





Esempio 7

Catalizzatore F comparativo

Si utilizza un catalizzatore commerciale contenente cobalto e molibdeno impregnati su γ -allumina. La analisi chimica del catalizzatore relativamente al contenuto di metalli è riportata nella Tabella 1.

Esempio 7a

Preparazione catalizzatore G - comparativo

Un catalizzatore comparativo viene preparato introducendo cobalto e molibdeno durante la sintesi del supporto acido gel di silice e allumina come descritto in EP 748652.

Si sciolgono g. 3,3 di CoN in g. 47,48 di BuOH, mantenendo in agitazione a 60°C per 15 minuti; quindi, si aggiungono g. 1,0 di $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (tetraetilortosilicato, TES) e g. 25,1 di $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (alluminio sec-butoossido), mantenendo in agitazione a 60°C, per 15 minuti. Si ottiene la sospensione G1.

Si sciolgono g. 3,2 di EMA in g. 33,0 di $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (Tetrapropilammonio idrossido, soluzione al 19,2%), a temperatura ambiente, ottenendo la soluzione G2).

Si versa la soluzione G2) nella sospensione G1), sotto agitazione, a 80°C, mantenendo tali condizioni per 1h. Seguono aging a temperatura ambiente per 16h, essiccamento in stufa da vuoto a 100°C, per 6h, e

M

calcinazione in muffola secondo il seguente programma di temperatura: riscaldamento a 200°C (5°C/min); sosta a 200°C per 2h; riscaldamento a 550°C (5°C/min); sosta a 550°C per 3h; raffreddamento spontaneo fino a temperatura ambiente.

In Tabella 1 vengono riassunte le caratteristiche chimico-fisiche e l'analisi chimica per i catalizzatori A-E in accordo con il processo della presente invenzione e per i catalizzatori comparativi F e G.

In particolare l'analisi chimica riguarda il contenuto dei metalli espresso come percentuale in peso di Co e Mo e come loro rapporto molare:

Tabella 1

Catal.	Co/Mo	Mo (peso%)	Co (peso%)	A _{sup} (m ² /g)
A	0,069	44,2	1,9	310
B	0,37	16,0	3,6	260
C	0,35	10,7	2,3	370
D	0,45	8,2	2,2	370
E	0,45	8,3	2,3	440
F	0,43	12,0	3,2	245
G	0,61	18,1	6,8	430

Prove su carica modello

Di seguito si riportano le prestazioni dei catalizzatori B, C ed E ricavate impiegando come alimentazione la cosiddetta "carica modello", rappresentativa della composizione tipica della benzina

my

FCC, in termini di contenuto di S e di percentuale di olefine. La carica modello è costituita da:

- * 30 % wt di 1-pentene;
- * 0,25 % wt di tiofene, pari a circa 1000 ppm S;
- * il resto a 100 è n-esano.

Le condizioni operative sono scelte in modo da ottenere conversioni superiori al 90% (come HDS) e sono mantenute relativamente blande ($250^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$); si alimenta H_2 a $P_{\text{H}_2} = 10$ bar.

I parametri scelti per valutare l'attività catalitica sono:

- la conversione HDS% pari a
 $100 \times (\text{ppm } S_{\text{in}} - \text{ppm } S_{\text{out}}) / S_{\text{in}} ;$
- l'attività isomerizzante ISO%, pari a
 $100 \times (\text{i-pentani} + \text{i-penteni}) / \text{SUM C5};$
- l'attività idrogenante HYD%, pari a
 $100 \times \text{n-pentano}_{\text{out}} / \text{1-pentene}_{\text{in}};$
- il rapporto HDS/HYD, misura della selettività del catalizzatore verso la desolforazione;
- il rapporto HYD/ISO, inversamente proporzionale alla selettività verso i prodotti ramificati.

I catalizzatori vengono tutti attivati con la medesima procedura in corrente di $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.

Esempio 8

Attività catalizzatore B

MS

2 g di catalizzatore B preparato secondo l'esempio 3, diluiti con corindone, vengono caricati in reattore (40--70 mesh) ed attivati mediante flusso della miscela H_2S/H_2 (10%vol H_2S), a $400^\circ C$, per 3 ore; quindi si porta il sistema in pressione di H_2 fino a 10 bar, con $T = 250^\circ C$. Viene inviata sul letto di catalizzatore l'alimentazione modello, con rapporto H_2 /carica idrocarburica di 300Nl/l. Le condizioni operative e i risultati catalitici sono riportati in Tab.2.

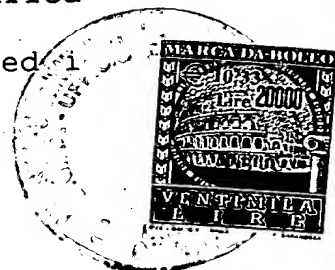
Tab. 2

T ($^\circ C$)	WHSV (ore ⁻¹)	HDS%	ISO%	HYD%	HDS/HYD	HYD/ISO
286	4,06	96,7	37,4	38,3	2,5	1,0
288	6,23	94,4	26,4	38,3	2,5	1,4
269	4,06	89,9	21,5	34,1	2,6	1,6

Esempio 9

Attività catalizzatore C

2 g di catalizzatore C preparato secondo l'esempio 4, diluiti con corindone, vengono caricati in reattore (40--70 mesh) ed attivati mediante flusso della miscela H_2S/H_2 (10%vol H_2S), a $400^\circ C$, per 3 ore; quindi si porta il sistema in pressione di H_2 fino a 10 bar, con $T = 250^\circ C$. Viene inviata sul letto di catalizzatore l'alimentazione modello, con rapporto H_2 /carica idrocarburica di 300Nl/l. Le condizioni operative ed i



risultati catalitici sono riportati in Tab.3.

Tab.3

T (°C)	WHSV (ore ⁻¹)	HDS%	ISO%	HYD%	HDS/HYD	HYD/ISO
287	6,12	96,3	43,1	30,5	3,2	0,7
271	4,21	94,1	36,1	30,2	3,1	0,8
287	4,21	96,6	34,6	43,1	2,2	1,2

Esempio 10

Attività catalizzatore E

2 g di catalizzatore E preparato secondo l'esempio 6, diluiti con corindone, vengono caricati in reattore (40--70 mesh) ed attivati mediante flusso della miscela H₂S/H₂ (10%vol H₂S), a 400°C, per 3 ore; quindi si porta il sistema in pressione di H₂ fino a 10 bar, con T = 250°C. Viene inviata sul letto di catalizzatore l'alimentazione modello, con rapporto H₂/carica idrocarburica di 300Nl/l. Le condizioni operative ed i risultati catalitici sono riportati in Tab.4.

Tab. 4

T(°C)	WHSV (ore ⁻¹)	HDS%	ISO %	HYD%	HDS/HYD	HYD/ISO
287	4,1	98,2	30,1	50,9	1,9	1,7
288	6,1	96,8	26,3	45,3	2,1	1,7
270	4,1	93,3	17,8	44,7	2,1	2,5

Esempio 11

Attività catalizzatore F - comparativo

2 g di catalizzatore F dell'esempio 7, diluiti con corindone, vengono caricati in reattore (40--70 mesh) ed attivati mediante flusso della miscela H_2S/H_2 (10%vol H_2S), a $400^\circ C$, per 3 ore; quindi si porta il sistema in pressione di H_2 fino a 10 bar, con $T = 250^\circ C$. Viene inviata sul letto di catalizzatore l'alimentazione modello, con rapporto H_2 /carica idrocarburica di 300Nl/l. Le condizioni operative ed i risultati catalitici sono riportati in Tab.5.

Tab.5

T°C)	WHSV (ore ⁻¹)	HDS%	ISO%	HYD%	HDS/HYD	HYD/ISO
250	4,0	89,7	2,5	37,4	2,4	15,0
270	4,0	100,0	2,6	80,6	1,2	31,0

Esempio 12

Attività catalizzatore G - comparativo

2 g di catalizzatore G preparato secondo l'esempio 7a, diluiti con corindone, vengono caricati in reattore (40--70 mesh) ed attivati mediante flusso della miscela H_2S/H_2 (10%vol H_2S), a $400^\circ C$, per 3 ore; quindi si porta il sistema in pressione di H_2 fino a 10 bar, con $T = 250^\circ C$. Viene inviata sul letto di catalizzatore l'alimentazione modello, con rapporto H_2 /carica

idrocarburica di 300Nl/l. Le condizioni operative ed i risultati catalitici sono riportati in Tab.6.

Tab.6

T(°C)	WHSV (ore ⁻¹)	HDS%	ISO%	HYD%	HDS/HYD	HYD/ISO
293	3,9	91,5	0,8	86,0	1,1	107,5
274	3,9	92,1	0,7	89,9	1,0	128,4

Da queste tabelle risulta evidente la maggiore attività isomerizzante dei catalizzatori relativi alla presente invenzione (B,C ed E), sia in termini assoluti (ISO%) che relativi al potere idrogenante (HYD/ISO).

Analogo confronto tra le formulazioni B, C ed E, da una parte, ed F e G dall'altra, può essere basato sulle rispettive prestazioni nelle medesime condizioni operative (WHSV= 4ore⁻¹; T= 270°C, come indicato in Tab.7).

Tab. 7

Cataliz zatore	HDS (%)	ISO (%)	HDS/HYD	HYD/ISO
B	89,9	21,0	2,6	1,6
C	94,1	36,1	3,1	0,8
E	93,3	17,8	2,1	2,5
F	100,0	2,6	1,2	31,0
G	92,1	0,7	1,0	128,4

M

Da questo confronto risulta che, a parità di condizioni operative, i catalizzatori della presente invenzione (B,C ed E) presentano un'attività isomerizzante superiore (di più di un ordine di grandezza) ed anche una minore attività idrogenante (rapporto inferiore HYD/ISO), rispetto ai catalizzatori di confronto.

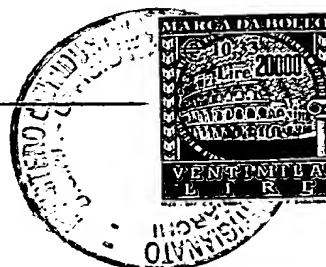
In particolare le migliori prestazioni si ottengono con il catalizzatore C avente una composizione corrispondente ad un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ e a un contenuto di molibdeno di 10.6 %. Ciò è confermato dai dati a $T = 288^\circ\text{C}$ e $\text{WHSV} = 6,1 \text{ ore}^{-1}$ (Tab.8).

Tab. 8)

Catal.	HDS (%)	ISO (%)	HDS/HYD	HYD/ISO
B	94,4	26,4	2,5	1,4
C	96,3	43,1	3,2	0,7
E	96,8	26,3	2,1	1,7

Prove su Full Range FCC Naphtha

Si riportano nel seguito alcuni esempi di prestazioni di catalizzatori della presente invenzione, valutata su benzina FCC Full Range, caratterizzata dalla seguente composizione:



Tab. 9)

S (ppm)	Paraff. (n+i-)	Nafteni	olefine (n+i-)	Ciclo- olefine	aromatici	B.P.> 200°C	RON	MON
1360	20,4	9,4	30,3	5,6	24,8	8,9	93,3	80,7

dove S ppm è il contenuto di zolfo e nelle colonne dalla seconda alla sesta viene riportata la percentuale in volume rispettivamente di paraffine normali e iso, nafteni, olefine normali e iso, ciclo-olefine, aromatici. Nell'ultima colonna viene riportata la percentuale in volume della frazione che bolle sopra 200°C.

Esempio 13

Attività catalizzatore B

2 g di catalizzatore B preparato secondo l'esempio 3, diluiti con corindone, vengono caricati in reattore (40--70 mesh) ed attivati in presenza di una miscela H_2S/H_2 (10%vol H_2) fino a 400°C per 3 ore; quindi il sistema viene portato in pressione di H_2 fino a 10 bar, inviando sul catalizzatore l'alimentazione costituita dalla benzina FCC Full Range avente la composizione di Tab.9, con un rapporto H_2 / carica idrocarburica di 300Nl/l e WHSV di 4 ore⁻¹. Le condizioni operative e la composizione della benzina così ottenuta si trovano in Tab. 10.

Tab.10)

S(ppm)	T(°C)	Paraff. (n+i-)	Nafteni	Olefine (n+i-)	Aromatici	B.P.> 200°C	RON	MON
501	272	26,3	9,8	24,8	25,1	9,4	92,4	81,2
277	288	29,2	10,5	21,6	24,8	9,5	91,0	80,3
127	304	33,3	11,2	18,7	24,4	9,5	90,1	80,2

Esempio 14

Attività catalizzatore C

2 g di catalizzatore C preparato secondo l'esempio 4, diluiti con corindone, vengono caricati in reattore (40--70 mesh) ed attivati in presenza di una miscela H_2S/H_2 (10%vol H_2) fino a 400°C per 3 ore; quindi il sistema viene portato in pressione di H_2 fino a 10 bar, inviando sul catalizzatore l'alimentazione costituita dalla benzina FCC Full Range (vedi Tab.9), con un rapporto H_2 /carica idrocarburica di 300Nl/l e $WHSV=4,4h^{-1}$.

Le condizioni operative e la composizione della benzina così ottenuta si trovano in Tab.11.

Tab.11)

S (ppm)	T (°C)	Paraff. (n+i-)	Nafteni	Olefine (n+i-)	Aromat.	B.P.> 200°C	RON	MON
538	252	24,6	9,6	26,8	24,8	9,5	--	81,0
224	272	26,2	9,9	24,8	24,9	9,7	91,7	80,9
115	287	27,8	10,4	22,8	25,0	10,0	91,5	80,7

Esempio 15

Attività catalizzatore F - comparativo

2 g di catalizzatore F dell'esempio 7, diluiti con corindone, vengono caricati in reattore (40--70 mesh) ed attivati in presenza di una miscela H_2S/H_2 (10 % vol H_2) fino a 400°C per 3 ore; quindi il sistema viene portato in pressione di H_2 fino a 10 bar, inviando sul catalizzatore l'alimentazione costituita dalla benzina FCC Full Range (vedi Tab.9), con un rapporto H_2 /carica idrocarburica di 300Nl/l e $WHSV=4 \text{ ore}^{-1}$.

Le condizioni operative e la composizione della benzina così ottenuta si trovano in Tab.12.

Tab.12)

S (ppm)	T (°C)	Paraff. (n+i-)	nafteni	Olefine (n+i-)	Aromat.	B.P.> 200°C	RON	MON
886	230	22,8	10,0	27,8	23,3	10,4	92,3	80,3
551	248	24,2	10,3	26,5	23,2	10,2	91,8	80,2
158	269	28,6	11,3	21,7	23,4	9,7	89,3	79,3

In Tab. 13), sono confrontate le variazioni delle qualità ottaniche dei prodotti ottenuti con i catalizzatori B,C ed F, a 90% di conversione HDS. I catalizzatori della presente invenzione (B e C) danno minore perdita, in termini sia di RON che di MON, rispetto ad F; il catalizzatore C è, in particolare, quello che assicura la perdita minore.

my

Tab.13)

Catalizz.	ΔRON	ΔMON	$\Delta(RON+MON/2)$
B	-3,2	-0,5	-1,85
C	-1,8	0	-0,9
F	-4,0	-1,4	-2,7



RIVENDICAZIONI

1) Idrodesolforazione di miscele di idrocarburi aventi intervalli di ebollizione compresi tra C_4 e $250^{\circ}C$, contenenti olefine ed almeno 150 ppm di zolfo, con contemporanea isomerizzazione di scheletro di dette olefine, che comprende porre a contatto dette miscele di idrocarburi con idrogeno e con una composizione catalitica comprendente :

a) un supporto di natura acida costituito da un gel di silice e allumina amorfo ai raggi X, con un rapporto molare SiO_2/Al_2O_3 da 30/1 a 500/1, avente un'area superficiale compresa tra 500 e 1000 m^2/g , una porosità compresa tra 0.3 e 0.6 ml/g e diametro dei pori nell'intervallo 10-40 Å;

b) una miscela di metalli appartenenti ai gruppi VI B e VIII depositati sul supporto in quantità globale compresa tra 2 e 67 % in peso sul totale (a)+ (b).

2) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 in cui il supporto acido del catalizzatore ha un rapporto SiO_2/Al_2O_3 compreso tra 50/1 e 300/1 e una porosità compresa tra 0.4 e 0.5 ml/g.

3) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 in cui la miscela di metalli (b) è costituita da un metallo del gruppo VI B e da un metallo del gruppo VIII.

4) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 o 3 in cui il metallo del gruppo VI B è scelto tra molibdeno e tungsteno, e il metallo del gruppo VIII è scelto tra cobalto e nichel.

5) Procedimento in accordo con la rivendicazione 4 in cui il metallo del gruppo VI B è molibdeno e il metallo del gruppo VIII è cobalto.

6) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 o 3 in cui il metallo del gruppo VI B è in quantità compresa tra 5 e 50 % in peso rispetto al totale (a)+(b) e il metallo del gruppo VIII è in quantità compresa tra 0.5 e 10 % in peso rispetto al totale (a)+(b).

7) Procedimento in accordo con la rivendicazione 6 in cui il metallo del gruppo VI B è in quantità compresa tra 8 e 30 % in peso e il metallo del gruppo VIII è in quantità compresa tra 1 e 5 % in peso.

8) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 o 3 in cui il rapporto molare tra il metallo del gruppo VIII e il metallo del gruppo VI B è inferiore o uguale a 2.

9) Procedimento in accordo con la rivendicazione 8 in cui il rapporto molare è inferiore o uguale a 1.

10) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 o 3 in cui il supporto gel di silice e allumina (a) è utilizzato in forma di estruso con un legante.

11) Procedimento in accordo con la rivendicazione 10 in cui il legante è scelto tra ossido di alluminio, bohemite e pseudobohemite.

12) Procedimento in accordo con la rivendicazione 10 in cui il supporto gel di silice e allumina (a) e il legante sono pre-

M

miscelati in rapporti ponderali compresi tra 30:70 e 90:10 e consolidato nella forma finale desiderata.

13) Procedimento in accordo con la rivendicazione 10 in cui il gel di silice e allumina in forma estrusa è preparato nel modo seguente:

(a) preparando una soluzione acquosa di un tetraalchilammonio idrossido (TAA-OH), un composto solubile di alluminio capace di idrolizzare in Al_2O_3 e un composto di silicio capace di idrolizzare in SiO_2 , nei seguenti rapporti molari tra di loro

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da 30/1 a 500/1;

$\text{TAA-OH}/\text{SiO}_2$ da 0.05/1 a 0.2/1;

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ da 5/1 a 40/1.

(b) riscaldando la soluzione così ottenuta per provocare l'idrolisi e la gelificazione ed ottenere una miscela A con viscosità compresa tra 0.01 e 100 Pa sec;

(c) aggiungere alla miscela A prima un legante appartenente alla classe delle bohemiti o delle pseudobohemiti, in rapporto ponderale con la miscela A compreso tra 0.05 e 0.5, e quindi un acido minerale od organico in quantità compresa tra 0.5 e 8 g per 100 g di legante;

(d) miscelando e riscaldando ad una temperatura compresa tra 40° e 90°C la miscela ottenuta al punto (c) fino all'ottenimento di una pasta omogenea che viene sottoposta ad estrusione;

(e) essiccamento dell'estruso e calcinazione in atmosfera ossidante.

14) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 condotto ad una temperatura compresa fra 220° e 360°C , ad una pressione compresa fra 5 e 20 kg/cm^2 , ad un WHSV compreso fra 1 e 10 ore^{-1} e con una quantità di idrogeno compresa fra 100 e 500 volte la quantità degli idrocarburi presenti (Nl/l).

15) Procedimento in accordo con la rivendicazione 14 condotto a una temperatura compresa fra 250° e 330°C , ad una pressione compresa fra 5 e 10 kg/cm^2 , ad un WHSV compreso fra 2 e 6 ore^{-1} e con una quantità di idrogeno compresa fra 200 e 400 volte la quantità degli idrocarburi presenti (Nl/l).

16) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 in cui la miscela di idrocarburi che viene sottoposta a desolforazione contiene più di 600 ppm di zolfo.

17) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 in cui le miscele di idrocarburi che sono sottoposte a idrodesolforazione sono miscele aventi intervalli di ebollizione compresi nell'intervallo da C_3 a 220°C .

18) Procedimento in accordo con la rivendicazione 1 in cui i catalizzatori vengono attivati mediante sulfidazione.

19) Catalizzatore bifunzionale comprendente:

(a) un supporto di natura acida costituito da un gel di silice e allumina amorfo ai raggi X, con un rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da 30/1 a 500/1, avente un'area superficiale compresa tra 500 e $1000\text{ m}^2/\text{g}$, una porosità compresa tra 0.3 e 0.6 ml/g e diametro dei pori nell'intervallo 10-40 Å;



Mf

(b) una miscela di metalli appartenenti ai gruppi VI B e VIII depositati sul supporto in quantità globale maggiore di 50 % e minore o uguale a 67 % in peso sul totale (a)+(b).

20) Catalizzatore in accordo con la rivendicazione 19 contenente un metallo del gruppo VI B in quantità maggiore di 45% e minore o uguale al 57 % in peso rispetto al totale (a)+(b), e un metallo del gruppo VIII in quantità compresa tra 5 e 10 % in peso rispetto al totale (a)+(b).

21) Catalizzatore in accordo con le rivendicazioni 19 o 20 in cui il metallo del gruppo VI B è Mo e il metallo del gruppo VIII è Co.

22) Catalizzatore bifunzionale contenente:

a) un supporto di natura acida costituito da un gel di silice e allumina amorfo ai raggi X, con un rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da 30/1 a 500/1, avente un'area superficiale compresa tra 500 e 1000 m^2/g , una porosità compresa tra 0.3 e 0.6 ml/g e diametro medio dei pori nell'intervallo 10-40 Å;

b) una miscela di cobalto e molibdeno depositati sul supporto in quantità globale compresa tra 2 e 50 % in peso sul totale (a)+(b).

23) Procedimento per preparare i catalizzatori in accordo con la rivendicazione 19 che comprende:

i) bagnare il gel di silice ed allumina, eventualmente in forma estrusa, con una soluzione acquosa di un composto del metallo del gruppo VI B;

ii) essiccare il prodotto risultante, ed eventualmente calcinarlo;

iii) impregnare il prodotto ottenuto al punto ii) con una soluzione acquosa di un composto del metallo del gruppo VIII,

iv) essiccare il prodotto impregnato ottenuto al punto iii) e calcinarlo in atmosfera ossidante ad una temperatura compresa tra 200 e 600°C.

24) Procedimento per preparare i catalizzatori in accordo con la rivendicazione 19 che comprende bagnare il gel di silice ed allumina, eventualmente in forma estrusa, con una soluzione acquosa di un composto di un metallo del gruppo VI B e un composto di un metallo del gruppo VIII, essiccare il prodotto così ottenuto e calcinarlo in atmosfera ossidante ad una temperatura compresa tra 200 e 600°C.

25) Procedimento per preparare i catalizzatori in accordo con la rivendicazione 22 che comprende:

i) bagnare il gel di silice ed allumina, eventualmente in forma estrusa, con una soluzione acquosa di un composto del molibdeno;

ii) essiccare il prodotto risultante, ed eventualmente calcinarlo;

iii) impregnare il prodotto ottenuto al punto ii) con una soluzione acquosa di un composto del cobalto,

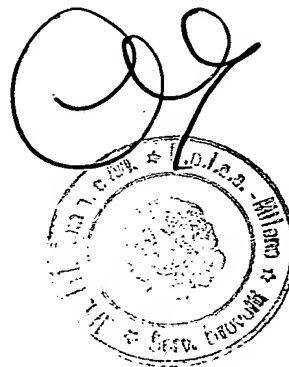
iv) essiccare il prodotto impregnato ottenuto al punto iii) e calcinarlo in atmosfera ossidante ad una temperatura compresa tra 200 e 600°C.

26) Procedimento per preparare i catalizzatori in accordo con la rivendicazione 22 che comprende bagnare il gel di silice ed allumina, eventualmente in forma estrusa, con una soluzione acquosa di un composto di molibdeno e un composto di cobalto, essiccare il prodotto così ottenuto e calcinarlo in atmosfera ossidante ad una temperatura compresa tra 200 e 600°C.

Il Mandatario Dr. *Marco Gennari* GENNARI

07 MAG. 1999

9.2.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

BOARD OF INDUSTRY, TRADE AND HANDICRAFT
INDUSTRIAL PROPERTY GENERAL DIRECTION
CENTRAL PATENT OFFICE



Authentication of copy of documents referring to the patent application for industrial invention

No. MI99 A 001002

*It is stated that the annexed copy is similar to the original documents
filed with the patent application for the above specified industrial invention,
the data of which result from the enclosed application minutes.*

Rome, May 17, 2000

DIVISION THE DIRECTOR
Ing. Romani

FORM A

APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT. FILING RESERVES. EARLY OPENING TO THE PUBLIC INSPECTION

1) Name	AgipPetroli S.p.A.			SP
2) Residence	ROMA	code	0292900588	
1) Name	EniTecnologie S.p.A.			SP
2) Residence	S. Donato Mil.se (Milano)	code	07562850151	

U.S. REPRESENTATIVE OF APPLICANT									
surname name		Gennari Marco and Co.				tax code no		07562850151	
name of patent agency		EniTecnologie S.p.A. - Patents and Licensing							
address		F. Maritano		no. 26		town		S. DONATO MIL.SE	
						post code		20097 (prov) MI	

ELECTIVE DOMICILE		see above							
address		no.		town		post code		(prov)	

Catalytic composition for the upgrading of hydrocarbons having boiling points within the naphtha range

YES	NO	in the case of petition	/	/	protocol no.
-----	----	-------------------------	---	---	--------------

DESIGNATED INVENTORS			
	sumame, name		sumame, name
1)	Zanibelli Laura Maria	3)	Ferrari Marco
2)	Arrigoni Virginio	4)	Berti Antonella

	country or organization	type of priority	application no.	filing date	attach. S/R
1)	none			/ /	
2)				/ /	

date			protocol no.		
	/			/	
	/			/	

H. SPECIAL NOTES

Doc. 1)	2	PROV	no. pag.	36	abstract with the main drawing, specification and claims (1 example compulsory)
Doc. 2)	0	PROV	no. pag.	00	drawing figures (compulsory if cited in description, 1 example)
Doc. 3)	2	RES			power of attorney , proxy or mention of a general proxy
Doc. 4)	1	RES			designation of inventor
Doc. 5)	0	RES			document of priority with italian translation
Doc. 6)	0	RES			authorization or assignment deed
Doc. 7)	0				complete name of applicant

RESERVES CANCELLATION

date		protocol no.	
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

regarding single priorities

<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
----------------------	----------------------	----------------------	----------------------

8) receipt for payment of Lire	565.000.= (fivehundred-sixtyfive-thousand)	compulsory
--------------------------------	--	------------

COMPILED ON	06/05/1999	THE APPLICANT(S)	The representative Dr. Marco Gennari
-------------	------------	------------------	--------------------------------------

CONTINUATION YES/NO	NO	
---------------------	----	--

AUTHENTICATED COPY OF THIS DOCUMENT REQUEST YES/NO YES

PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. AND HANDICRAFT OF | MILAN | code 15

STATEMENT OF FILING	APPLICATION NO.	MI99A 0001002	Reg. A
---------------------	-----------------	---------------	--------

Nineteen hundred and ninety-nine, day seven, of the month of May

The above-mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 100 additional pages for the granting of the above-mentioned patent.

I. NOTES OF THE REGISTRAR

THE APPLICANT

**Official
stamp**

THE REGISTRAR

CORTONEST MAURIZIO

ABSTRACT OF THE INVENTION WITH MAIN DRAWING AND CLAIM

APPLICATION NUMBER

MI99A 001002

REG.A

FILING DATE 07 / 05 / 1999

PATENT NUMBER

GRANTING DATE / /

A. APPLICANT (I)

Name

Residence

D. Title "Catalytic composition for the upgrading of hydrocarbons having boiling points within the naphtha range"

Proposed class (sect./cl./subcl.)

group/subgroup

ABSTRACT

A process is described for the upgrading of hydrocarbon mixtures which boil within the naphtha range containing sulfur impurities, i.e. a hydrodesulfuration process with contemporaneous skeleton isomerization and reduced hydrogenation degree of the olefins contained in said hydrocarbon mixtures, the whole process being carried out in a single step. The process is carried out in the presence of a catalytic system comprising a metal of group VI B, a metal of group VIII and a carrier of acid nature consisting of a mesoporous silico-alumina.

DRAWING

"Catalytic composition for the upgrading of hydrocarbons having boiling points within the naphtha range"

Agip Petroli S.p.A. - Via Laurentina 449 - Roma

7 MAG. 1999

EniTecnologie S.p.A. - Via Maritano 26 - S. Donato Mil.se

5

***** MI99A001002 .

Description

10 The present invention relates to a process for the up-
grading of hydrocarbon mixtures which boil within the naph-
tha range containing sulfur impurities, i.e. a hydrodesulfu-
ration process with contemporaneous skeleton isomerization
and reduced hydrogenation degree of the olefins contained in
said hydrocarbon mixtures, the whole process being carried
15 out in a single step. The process is effected in the pres-
ence of a catalytic system comprising a metal of group VI B,
a metal of group VIII and a carrier of acid nature consist-
ing of a mesoporous silico-alumina.

20 This catalytic system can be used, in particular, for
the upgrading of mixtures of hydrocarbons which boil within
the naphtha range deriving from cracking processes, prefera-
bly mixtures of hydrocarbons having a boiling point within
the naphtha range deriving from FCC catalytic cracking (Fluid
Catalytic Cracking).

25 Hydrocarbons which boil within the naphtha range de-

5 riving from FCC (i.e. gasoline cut) are used as blending component of gasolines. For this purpose, it is necessary for them to have a high octane number together with a low sulfur content, to conform with the law restrictions which are becoming increasingly more severe, in order to reduce the emission of contaminants. The sulfur present in gasoline mixtures in fact mainly comes (>90%) from the gasoline cut deriving from FCC.

10 This cut is also rich in olefins which have a high octane number. Hydrogenation processes used for desulfuration also hydrogenate the olefins present with a consequent considerable reduction in the octane number (RON and MON). The necessity has therefore been felt for finding a catalytic system which decreases the sulfur content in hydrocarbon mixtures which boil within the naphtha range and, at the same time, minimizes the octane loss (RON and MON), which can be achieved, for example, by the skeleton isomerization of the olefins present and/or by inhibiting the hydrogenation of the olefinic double bond.

20 The use of zeolites with a medium pore dimension as isomerization catalysts and the consequent recovery of octane in the charges already subjected to desulfuration are already known (US 5298150, US 5320742, US 5326462, US 5318690, US 5360532, US 5500108, US 5510016, US 5554274, US 599439). In these known processes, in order to obtain hydrosulfuration

with a reduced octane loss, it is necessary to operate in two steps, using in the first step catalysts suitable for desulfuration and in the second step catalysts for recovering the octane number.

5 US 5.378.352 describes a process in a single step for desulfurating hydrocarbon fractions, with boiling points within the range of gasolines, using a catalyst which comprises a metal of group VIII, a metal of group VI B and a zeolite.

10 MI97A 002288 describes a catalytic system capable of isomerizing n-paraffins having a number of carbon atoms higher than 15 which comprises:

a) a carrier of acid nature consisting of a silica and alumina gel, amorphous to X-rays, with a molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ranging from 30/1 to 500/1, having a surface area of 500 to 1000 m^2/g , a porosity ranging from 0.3 to 0.6 ml/g and a pore diameter within the range of 10-40 Å;

b) a mixture of metals belonging to groups VI B and VIII deposited on the carrier in an overall quantity of 2 to 50% by weight with respect to the total of (a) + (b).

The acid carrier of the catalyst preferably has a ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ranging from 50/1 to 300/1 and a porosity of 0.4 to 0.5 ml/g .

The mixture of metals (b) preferably consists of a metal of group VI B selected from molybdenum and tungsten, in a

quantity ranging from 5 to 35% by weight, and a non-noble metal of group VIII selected from nickel and cobalt, in a quantity ranging from 0.1 to 5% by weight.

The carrier based on silica and alumina gel can be conveniently prepared according to what is described in the patent US 5,049,536 or in patent application EP 659478. This carrier can be used as such for the deposition of the metal phase (b) or in extruded form, as described for example in EP 550922 and EP 665055. The metal phase (b) of the catalyst can be introduced by means of aqueous impregnation by wetting the carrier, or extruded carrier, with an aqueous solution of a compound of a metal of group VI B, and drying the resulting product which is then impregnated with an aqueous solution of a compound of the metal of group VIII and dried again. Calcination is then carried out in an oxidating atmosphere at a temperature ranging from 200 to 600°C. Alternatively, a single aqueous solution containing both the compounds of the metals of groups VI B and VIII can be used for contemporaneously introducing these metals. In the case of alcohol impregnation, the acid carrier is suspended in an alcohol solution containing both compounds of the metals of groups VI B and VIII. After impregnation, the solid is dried and calcined.

These catalytic compositions are useful in the hydroisomerization of n-paraffins having a number of carbon atoms

higher than 15 to obtain bases for lubricating oils characterized by a low "pour point" and a high viscosity index.

It has now been surprisingly found that with the use of these catalytic compositions, optionally also containing a higher percentage of metals, it is possible to desulfurate, with high conversion values, mixtures of hydrocarbons that boil within the naphtha range containing sulfur and olefins and contemporaneously obtain the skeleton isomerization of the olefins present with a low hydrogenation degree of the olefinic double bond. This catalytic system is also active at temperatures and pressures that are lower than those preferably used in the known art for hydrodesulfuration.

Both skeleton isomerization and reduced olefinic hydrogenation enable hydrocarbon mixtures to be obtained, which boil within the naphtha range with very low RON (research octane number) and MON (motor octane number) losses.

The results obtained do not only relate to the desulfuration of hydrocarbon cuts that boil within the "heavy naphtha" range (130° - 250°C), i.e. cuts poor in olefins, but also feeds of "full range naphtha", which boil within the range of 35° - 250°C , i.e. in the case of cuts rich in olefins. In fact, the process of the present invention gives a high selectivity for desulfuration with a reduced hydrogenating activity, which represents an additional advantage in terms of octane recovery in the end-gasoline.

A first object of the present invention therefore relates to a hydrosulfuration process of hydrocarbon mixtures having boiling ranges within the range of C_4 to $250^{\circ}C$, containing olefins and at least 150 ppm of sulfur, with the contemporaneous skeleton isomerization of these olefins, which comprises putting said hydrocarbon mixtures in contact, in the presence of hydrogen, with a catalytic composition comprising:

a) a carrier of acid nature consisting of a silica and alumina gel, amorphous to X-rays, with a molar ratio SiO_2/Al_2O_3 ranging from 30/1 to 500/1, having a surface area ranging from 500 to 1000 m^2/g , a porosity ranging from 0.3 to 0.6 ml/g and a pore diameter within the range of 10-40 Å;

(b) a mixture of metals belonging to groups VI B and VIII deposited on the carrier in an overall quantity of 2 to 67% by weight with respect to the total weight of (a) + (b).

The acid carrier of the catalyst preferably has a ratio SiO_2/Al_2O_3 ranging from 50/1 to 300/1 and a porosity of 0.4 to 0.5 ml/g.

According to a preferred aspect of the present invention, the mixture of metals (b) consists of a metal of group VI B, preferably selected from molybdenum and tungsten, and a metal of group VIII, preferably selected from cobalt and nickel.

According to a particularly preferred aspect of the pre-

sent invention the mixture of metals (b) consists of molybdenum and cobalt.

The metal of group VI B is preferably in a quantity ranging from 5 to 50% by weight with respect to the total weight of (a) + (b), even more preferably in a quantity ranging from 8 to 30% by weight. The metal of group VIII is in a quantity ranging from 0.5 to 10% by weight with respect to the total of (a) + (b), even more preferably in a quantity ranging from 1 to 5% by weight.

The weight percentages of the metal of group VI B and of the metal of group VIII refer to the metal content expressed as metal element of group VI B and metal element of group VIII; in the end-catalyst, after calcination, these metals are in the form of an oxide. According to a particularly preferred aspect the molar ratio between the metal of group VIII and the metal of group VI is less than or equal to 2, preferably less than or equal to 1.

The silica and alumina gel carrier can be conveniently prepared as described in US 5049536, in EP 659,478 or in EP 812804. In particular, an aqueous solution is prepared, of a tetra-alkyl ammonium hydroxide (TAA-OH), wherein alkyl is for example n-propyl or n-butyl, a soluble compound of aluminum capable of hydrolyzing in Al_2O_3 and a soluble compound of silicon capable of hydrolyzing in SiO_2 , the quantity of reagents in solution being such as to respect the following mo-

lar ratios:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ from 30/1 to 500/1;

$\text{TAA-OH}/\text{SiO}_2$ from 0.05/1 to 0.2/1;

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ from 5/1 to 40/1.

5 The solution thus obtained is heated to gelation, the gel obtained is dried and is calcined in an inert atmosphere and then in an oxidating atmosphere.

10 The acid carrier (a) of the catalyst which is used in the process of the present invention can be used as such or in the form of an extruded product with traditional ligands, such as for example aluminum oxide, bohemite or pseudobo-
hemite. The carrier and ligand can be premixed in weight ra-
tios ranging from 30:70 to 90:10, preferably from 50:50 to
70:30. At the end of the mixing, the product obtained is con-
15 solidated into the desired end-form, for example into the form of extruded cylinders or tablets. According to a pre-
ferred aspect the silica and alumina gel carrier (a) can be bound with bohemite or pseudobochemite as described in EP
550,992. Even more preferably the material is used in ex-
20 truded form as described in EP 665,055, consisting of an in-
ert ligand and silica and alumina gel obtained as follows:

a) preparing an aqueous solution of a tetraalkylammonium
hydroxide (TAA-OH), a soluble compound of aluminum capable of
hydrolyzing in Al_2O_3 and a silicon compound capable of hydro-
25 lyzing in SiO_2 , in the following molar ratios:

SiO₂/Al₂O₃ from 30/1 to 500/1;

TAA-OH/SiO₂ from 0.05/1 to 0.2/1;

H₂O/SiO₂ from 5/1 to 40/1;

- b) heating the solution thus obtained to cause hydrolysis
5 and gelation and obtain a mixture A with a viscosity ranging
from 0.01 to 100 Pa sec;
- c) adding to the mixture A first a ligand belonging to the
group of bohemites or pseudobohemites, in a weight ratio with
the mixture A of 0.05 to 0.5, and then a mineral or organic
10 acid in a quantity ranging from 0.5 to 8 g per 100 g of li-
gand;
- d) mixing and heating the mixture obtained under point (c)
to a temperature ranging from 40° to 90°C until a homogeneous
paste is obtained, which is subjected to extrusion;
- 15 e) drying of the extruded product and calcination in an
oxidating atmosphere.

As far as the metal phase (b) of the catalyst is con-
cerned, it can be introduced by means of aqueous or alcohol
impregnation. According to a first technique, the silica and
20 alumina gel, also in extruded form, is wetted with an aqueous
solution of a compound of a metal of group VI B, for example
ammonium heptamolibdate, the resulting product is dried, is
optionally calcined, and is then impregnated with an aqueous
solution of a compound of the metal of group VIII, for exam-
25 ple cobalt nitrate. It is then dried and calcined in an oxi-

dating atmosphere at a temperature ranging from 200 to 600°C. Alternatively a single aqueous solution containing both compounds of the metals of groups VI B and VIII can be used for contemporaneously introducing these metals.

5 In the case of alcohol impregnation, the acid carrier is suspended in an alcohol solution containing both compounds of the metals of groups VI B and VIII. After impregnation the solid is dried and calcined.

10 The catalysts used in the present invention wherein component (b) corresponds to a mixture of metals belonging to groups VI B and VIII, preferably cobalt and molybdenum, deposited on the carrier in an overall quantity of over 50% and less than or equal to 67% by weight with respect to the total of (a) + (b), are new and are a further object of the present
15 invention. According to a preferred aspect these new catalytic compositions contain the metal of group VI B in a quantity greater than 45% and less than or equal to 57% by weight with respect to the total weight of (a) + (b), and the metal of group VIII in a quantity ranging from 5 to 10% by weight
20 with respect to the total weight of (a) + (b).

A further object of the present invention also relates to a catalytic composition comprising:

a) a carrier of acid nature consisting of a silica and alumina gel, amorphous to X-rays, with a molar ratio
25 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ranging from 30/1 to 500/1, having a surface area

ranging from 500 to 1000 m²/g, a porosity ranging from 0.3 to 0.6 ml/g and a pore diameter within the range of 10-40 Angstroms;

(b) a mixture of cobalt and molybdenum deposited on the carrier in an overall quantity of 2 to 50% by weight with respect to the total weight of the catalytic composition (a) + (b).

The process of the present invention is preferably carried out at a temperature ranging from 220° to 360°C, even more preferably from 250° to 330°C, at a pressure ranging from 5 to 20 kg/cm², even more preferably from 5 to 10 kg/cm², at a WHSV ranging from 1 to 10 hours⁻¹, even more preferably from 2 to 6 hours⁻¹. The quantity of hydrogen ranges from 100 to 500 times the quantity of hydrocarbons present (Nl/l), even more preferably from 200 to 400 times.

The hydrocarbon mixture which can be desulfurated according to the present invention contains more than 150 ppm of sulfur. For example hydrocarbon mixtures with a sulfur content of more than 600 ppm, or even higher than 10000 ppm can be subjected to hydrodesulfuration.

The hydrocarbon mixtures which are subjected to hydrodesulfuration according to the process of the present invention are mixtures having boiling ranges within the range of C₄ to 250°C, wherein C₄ refers to the boiling temperature of a mixture of hydrocarbons having four carbon atoms, and hydrocar-

bon mixtures boiling within the naphtha range, i.e. having boiling ranges within the range of C_5 to about 220°C , wherein C_5 refers to the boiling temperature of a mixture of hydrocarbons with five carbon atoms, are preferably subjected to hydrodesulfuration.

The catalysts of the present invention are activated, before use, by sulfidation according to the known methods. For example the sulfidation process can be effected in a reducing atmosphere of $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ at a temperature of $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$ or by treatment with carbon sulfide in a reducing atmosphere again at $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$.

Example 1

Preparation of catalyst A

2 g of aluminum isopropylate are dissolved at room temperature in 68.5 g of aqueous solution of tetrapropylammonium hydroxide (TPA-OH at 13.35% by weight). The solution is heated to 60°C and 104.1 g of tetraethylsilicate (TES) are added. The resulting mixture has the following ratios:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102, \text{TPA-OH}/\text{SiO}_2 = 0.09$$

On maintaining this mixture under stirring at 60°C for 40 minutes, a homogeneous gel is formed which is dried in a stream of air at 90°C and then calcined at 550°C in a stream of nitrogen for 3 hours and subsequently a stream of air for a further 10 hours at the same temperature. A silica and alumina gel carrier (a) is obtained, which is amorphous to

X-rays, with a quantitative yield with respect to the materials initially charged, with a pore diameter ranging from 10 to 40 Å, a porosity of 0.47 ml/g.

The gel thus obtained is bound with pseudoboehmite, the latter in a quantity of 39% by weight with respect to the total weight of the calcined silica and alumina gel plus the ligand, extruded into cylindrical pellets and ground (40-70 mesh, $A_{sup} = 660 \text{ m}^2/\text{g}$). 10 g of the material thus obtained are then impregnated with 25 ml of aqueous solution containing 10.3 g of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ammonium heptamoldibdate, hereafter called EMA) and left to rest at room temperature for 20 hours. The mixture is then dried in an oven in air at 110°C for 2 hours. The dried product is subsequently impregnated with 12 ml of aqueous solution containing 1.17 g of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cobalt nitrate, hereafter called CoN), the whole mixture being left to rest at room temperature for 20 hours. It is then dried in an oven in air at 110°C for 1.5 hours and calcined at 500°C for 4 hours, in air (rising rate: 180°C/hour). The chemical analysis of catalyst A relating to the metal content is indicated in Table 1.

Example 2

Preparation of catalyst A1

2 g of aluminum isopropylate are dissolved at room temperature in 68.5 g of aqueous solution of tetrapropylammonium hydroxide (TPA-OH at 13.35% by weight). The solution is

heated to 60°C and 104.1 g of tetraethylsilicate (TES) are added. The resulting mixture has the following ratios:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$, $\text{TPA-OH}/\text{SiO}_2 = 0.09$

The temperature is maintained at 60-65°C until a mixture A having a viscosity of 0.011 Pa sec, is obtained. This mixture, after aging at room temperature for 20 hours, is put in a mixer and pseudoboehmite Versal 150 (La Roche) in a quantity of 39% by weight with respect to the end weight of extruded silica and alumina gel, component a) with ligand, and 2.16 g of methylcellulose (Methocel Fluka 64625), are added, under mixing. After about an hour of mixing 0.26 g of glacial acetic acid are added and the temperature of the paste-mixer jacket is brought to about 50-60°C. The mixing is continuing under heating until a homogeneous paste having a consistency suitable for extrusion, is obtained. At the end of the extrusion, aging is carried out for a night at room temperature, followed by drying at 100°C for 5 hours and calcination at 550°C for 8 hours in air. 10 g of the extruded silica and alumina gel, component a) with ligand thus obtained are then impregnated with 25 ml of an aqueous solution containing 10.3 g of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ammonium heptamoldibdate, hereafter called EMA) and left to rest at room temperature for 20 hours. The mixture is then dried in an oven in air at 110°C for 2 hours. The dried product is subsequently impregnated with 12 ml of aqueous solution con-

taining 1.17 g of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cobalt nitrate, hereafter called CoN), the whole mixture being left to rest at room temperature for 20 hours. It is then dried in an oven in air at 110°C for 1.5 hours and calcined at 500°C for 4 hours, in
5 air (rising rate: $180^\circ\text{C}/\text{hour}$). The chemical analysis of catalyst A1 relating to the metal content is the same as that for catalyst A.

Example 3

Preparation of catalyst B

10 10 g of the silica and alumina gel prepared, extruded and ground as described in example 1 are impregnated with 22 ml of aqueous solution containing 3.5 g of EMA and left to rest at room temperature for 20 hours. The mixture is then dried in an oven in air at 100°C , for 2 hours. The dried
15 product is subsequently impregnated with 12 ml of aqueous solution containing 2.46 g of CoN, the whole mixture being left to rest at room temperature for 23 hours. It is then dried in an oven in air at 100°C for 6 hours and calcined at 550°C for 4 hours, in air (rising rate: $180^\circ\text{C}/\text{hour}$). The
20 chemical analysis of the catalyst relating to the metal content is indicated in Table 1.

Example 4

Preparation of catalyst C

25 13.3 g of the silica and alumina gel prepared, extruded and ground as described in example 1 are impregnated with

29.2 ml of aqueous solution containing 2.5 g of EMA and left to rest at room temperature for 18 hours. The mixture is then dried in an oven in air at 100°C, for 2 hours. The dried product is subsequently impregnated with 29.2 ml of aqueous solution containing 1.75 g of CoN, the whole mixture being left to rest at room temperature for 20 hours. It is then dried in an oven in air at 100°C for 2 hours and calcined at 550°C for 4 hours, in air (rising rate: 180°C/hour). The chemical analysis of the catalyst relating to the metal content is indicated in Table 1.

Example 5

Preparation of catalyst D

The same procedure is adopted as in example 4, but using an acid silica and alumina gel carrier with a ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 204$, extruded but not ground. This carrier is prepared as described in example 1 using a quantity of TES equal to 208.2 g.

Example 6

Preparation of catalyst E

The same procedure is adopted as in example 5, except that the silica and alumina gel carrier is ground after extrusion to 40-70 mesh.

Example 7

Comparative catalyst F

A commercial catalyst is used, containing cobalt and

molybdenum impregnated on γ -alumina. The chemical analysis of the catalyst relating to the metal content is indicated in Table 1.

Example 7a

5 Preparation of catalyst G - comparative

A comparative catalyst is prepared by introducing cobalt and molybdenum during the synthesis of the acid silica and alumina gel carrier as described in EP 748652.

10 3.3 g of CoN are dissolved in 47.48 g of BuOH, under continuous stirring at 60°C for 15 minutes; 1.0 g of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (tetraethylorthosilicate, TES) and 25.1 g of $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (aluminum sec-butoxide) are then added, and the stirring continued at 60°C, for 15 minutes. Suspension G1 is obtained.

15 3.2 g of EMA are dissolved in 33.0 g of $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (Tetrapropylammonium hydroxide, solution at 19.2%) at room temperature, obtaining solution G2).

Solution G2) is poured into suspension G1), under stirring, at 80°C, these conditions being maintained for 1 h.
20 This is followed by aging at room temperature for 16 h, drying in a vacuum oven at 100°C for 6 h, and calcination in muffle according to the following temperature program: heating to 200°C (5°C/min); pause at 200°C for 2 h; heating to 550°C (5°C/min); pause at 550°C for 3 h; spontaneous cooling
25 to room temperature.

Table 1 summarizes the physico-chemical characteristics and chemical analysis for catalysts A-E according to the process of the present invention and for comparative catalysts F and G.

5 In particular the chemical analysis relates to the metal content expressed as weight percentage of Co and Mo and as their molar ratio:

Table 1

10	Catal.	Co/Mo	Mo (wt %)	Co (wt %)	A_{sup} (m ² /g)
	A	0.069	44.2	1.9	310
	B	0.37	16.0	3.6	260
	C	0.35	10.7	2.3	370
15	D	0.45	8.2	2.2	370
	E	0.45	8.3	2.3	440
	F	0.43	12.0	3.2	245
	G	0.61	18.1	6.8	430

20

Tests on model charge

The performances of catalysts B, C and E are provided hereunder, obtained using the so-called "model charge" as feed, which represents the typical composition of FCC gasoline, in terms of S content and percentage of olefins. The

25

model charge consists of:

- 30 wt % of 1-pentene;
- 0.25 wt % of thiophene, equal to about 1000 ppm S;
- the complement to 100 is n-hexane.

5 The operating conditions are selected so as to obtain conversions higher than 90% (as HDS) and are kept relatively bland ($250^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$); H_2 is fed at $P_{\text{H}_2} = 10$ bars.

The parameters selected for evaluating the catalytic activity are:

- 10 - HDS conversion % equal to
 $100 \times (\text{ppm } S_{\text{in}} - \text{ppm } S_{\text{out}}) / S_{\text{in}}$;
- ISO isomerizing activity %, equal to
 $100 \times (\text{i-pentanes} + \text{i-pentenenes}) / \text{SUM } C_3$;
- HYD hydrogenating activity %, equal to
15 $100 \times \text{n-pentane}_{\text{out}} / \text{l pentene}_{\text{in}}$;
- HDS/HYD ratio, measurement of the selectivity of the catalyst towards desulfuration;
- HYD/ISO ratio, inversely proportional to the selectivity towards branched products.

20 The catalysts are all activated with the same procedure in a stream of $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.

Example 8

Activity of catalyst B

25 2 g of catalyst B prepared according to example 3, diluted with corindone, are charged into a reactor (40-70

mesh) and activated by a stream of the mixture H_2S/H_2 (10% vol H_2S), at $400^\circ C$, for 3 hours; the system is then brought under a pressure of H_2 up to 10 bars, with $T = 250^\circ C$. The model charge is sent to the catalytic bed, with a ratio H_2 /hydrocarbon charge of 300Nl/l. The operating conditions and catalytic results are indicated in Table 2.

Table 2

	T ($^\circ C$)	WHSV (h^{-1})	HDS%	ISO%	HYD%	HDS/HYD	HYD/ISO
10	286	4.06	96.7	37.4	38.3	2.5	1.0
	288	6.23	94.4	26.4	38.3	2.5	1.4
	269	4.06	89.9	21.5	34.1	2.6	1.6
15							

Example 9

Activity of catalyst C

2 g of catalyst C prepared according to example 4, diluted with corindone, are charged into a reactor (40-70 mesh) and activated by a stream of the mixture H_2S/H_2 (10% vol H_2S), at $400^\circ C$, for 3 hours; the system is then brought under a pressure of H_2 up to 10 bars, with $T = 250^\circ C$. The model charge is sent to the catalytic bed, with a ratio H_2 /hydrocarbon charge of 300Nl/l. The operating conditions and catalytic results are indicated in Table 3.

Table 3

=====						
T (°C)	WHSV (h ⁻¹)	HDS%	ISO%	HYD%	HDS/HYD	HYD/ISO

287	6.12	96.3	43.1	30.5	3.2	0.7
271	4.21	94.1	36.1	30.2	3.1	0.8
287	4.21	96.6	34.6	43.1	2.2	1.2
=====						

10 Example 10Activity of catalyst E

2 g of catalyst E prepared according to example 6, diluted with corindone, are charged into a reactor (40-70 mesh) and activated by a stream of the mixture H₂S/H₂ (10% vol H₂S), at 400°C, for 3 hours; the system is then brought under a pressure of H₂ up to 10 bars, with T = 250°C. The model charge is sent to the catalytic bed, with a ratio H₂/hydrocarbon charge of 300Nl/l. The operating conditions and catalytic results are indicated in Table 4.

20

25

Table 4

T (°C)	WHSV (h ⁻¹)	HDS%	ISO%	HYD%	HDS/HYD	HYD/ISO
287	4.1	98.2	30.1	50.9	1.9	1.7
288	6.1	96.8	26.3	45.3	2.1	1.7
270	4.1	93.3	17.8	44.7	2.1	2.5

10 Example 11Activity of catalyst F - comparative

2 g of catalyst F prepared according to example 7, diluted with corindone, are charged into a reactor (40-70 mesh) and activated by a stream of the mixture H₂S/H₂ (10% vol H₂S), at 400°C, for 3 hours; the system is then brought under a pressure of H₂ up to 10 bars, with T = 250°C. The model charge is sent to the catalytic bed, with a ratio H₂/hydrocarbon charge of 300Nl/l. The operating conditions and catalytic results are indicated in Table 5.

20

25

Table 5

T (°C)	WHSV (h ⁻¹)	HDS%	ISO%	HYD%	HDS/HYD	HYD/ISO
250	4.0	89.7	2.5	37.4	2.4	15.0
270	4.0	100.0	2.6	80.6	1.2	31.0

Example 1210 Activity of catalyst G - comparative

2 g of catalyst F prepared according to example 7a, diluted with corindone, are charged into a reactor (40-70 mesh) and activated by a stream of the mixture H₂S/H₂ (10% vol H₂S), at 400°C, for 3 hours; the system is then brought under a pressure of H₂ up to 10 bars, with T = 250°C. The model charge is sent to the catalytic bed, with a ratio H₂/hydrocarbon charge of 300Nl/l. The operating conditions and catalytic results are indicated in Table 6.

Table 6

T (°C)	WHSV (h ⁻¹)	HDS%	ISO%	HYD%	HDS/HYD	HYD/ISO
293	3.9	91.5	0.8	86.0	1.1	107.5
274	3.9	92.1	0.7	89.9	1.0	128.4

These tables demonstrate the greater isomerizing activity of the catalysts of the present invention (B, C and E), both in absolute terms (ISO%) and relating to the hydrogenating capacity (HYD/ISO).

5 A similar comparison between the formulations B, C and E, on the one hand, and F and G on the other, can be based on the respective performances under the same operating conditions (WHSV = 4 hours⁻¹; T = 270°C, as indicated in Table 7).

10

Table 7

15

=====				
Catalyst	HDS (%)	ISO (%)	HDS/HYD	HYD/ISO

B	89.9	21.0	2.6	1.6
C	94.1	36.1	3.1	0.8
E	93.3	17.8	2.1	2.5

F	100.0	2.6	1.2	31.0
G	92.1	0.7	1.0	128.4

20

From this comparison it can be seen that, with the same operating conditions, the catalysts of the present invention (B, C and E) have a higher isomerizing activity (more than an order of magnitude) and also a lower hydrogenating activity (lower HYD/ISO ratio), with respect to the comparative

25

catalysts.

In particular the best performances are obtained with catalyst C having a composition corresponding to a ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ and a molybdenum content of 10.6%. This is confirmed by the data at $T = 288^\circ\text{C}$ and $\text{WHSV} = 6.1 \text{ hours}^{-1}$ (Table 8).

Table 8

	=====				
	Catalyst	HDS (%)	ISO (%)	HDS/HYD	HYD/ISO
10	-----				
	B	94.4	26.4	2.5	1.4
	C	96.3	43.1	3.2	0.7
	E	96.8	26.3	2.1	1.7
	=====				

15 Tests on FCC Full Range Naphtha

Some examples are provided hereunder of performances of catalysts of the present invention, evaluated on FCC Full Range gasoline, characterized by the following composition:

Table 9

20	=====								
	S	Paraff.	Naphthenes	olefins	Cyclo-	aromatics	B.P.>	RON	MON
	(ppm)	(n+i-)		(n+i-)	olefins		200°C		

	1360	20.4	9.4	30.3	5.6	24.8	8.9	93.3	80.7
25	=====								

wherein S ppm is the sulfur content and columns two to six indicate the volume percentage of normal and iso paraffins, naphthenes, normal and iso olefins, cyclo-olefins, aromatics, respectively. The last column indicates the volume percentage of the fraction which boil at over 200°C.

Example 13

Activity of catalyst B

2 g of catalyst B prepared according to example 3, diluted with corindone, are charged into a reactor (40-70 mesh) and activated in the presence of a mixture of H₂S/H₂ (10% vol H₂), up to 400°C, for 3 hours; the system is then brought under a pressure of H₂ up to 10 bars, sending the feed consisting of FCC Full Range gasoline having the composition of Table 9, onto the catalyst with a ratio H₂/hydrocarbon charge of 300Nl/l and WHSV of 4 hours⁻¹. The operating conditions and catalytic results are indicated in Table 10.

Table 10

=====									
S	T(°C)	Paraff.	Naphthenes	Olefins	Aromatics	B.P.>	RON	MON	
(ppm)		(n+i-)		(n+i-)		200°C			
501	272	26.3	9.8	24.8	25.1	9.4	92.4	81.2	
277	288	29.2	10.5	21.6	24.8	9.5	91.0	80.3	
127	304	33.3	11.2	18.7	24.4	9.5	90.1	80.2	
=====									

Example 14

Activity of catalyst C

2 g of catalyst C prepared according to example 4, diluted with corindone, are charged into a reactor (40-70 mesh) and activated in the presence of a mixture of H₂S/H₂ (10% vol H₂), up to 400°C, for 3 hours; the system is then brought under a pressure of H₂ up to 10 bars, sending the feed consisting of FCC Full Range gasoline (see Table 9), onto the catalyst with a ratio H₂/hydrocarbon charge of 300Nl/l and WHSV = 4.4 h⁻¹.

The operating conditions and catalytic results are indicated in Table 11.

Table 11

=====									
15	S	T(°C)	Paraaff.	Naphthenes	Olefins	Aromatics	B.P.>	RON	MON
	(ppm)		(n+i-)		(n+i-)		200°C		

	538	252	24.6	9.6	26.8	24.8	9.5	---	81.0
	224	272	26.2	9.9	24.8	24.9	9.7	91.7	80.9
20	115	287	27.8	10.4	22.8	25.0	10.0	91.5	80.7
=====									

Example 15

Activity of catalyst F - comparative

2 g of catalyst F prepared according to example 7, diluted with corindone, are charged into a reactor (40-70

mesh) and activated in the presence of a mixture of H_2S/H_2 (10% vol H_2), up to 400°C, for 3 hours; the system is then brought under a pressure of H_2 up to 10 bars, sending the feed consisting of FCC Full Range gasoline (see Table 9), onto the catalyst, with a ratio H_2 /hydrocarbon charge of 300Nl/l and WHSV = 4 h⁻¹.

The operating conditions and catalytic results of the gasoline thus obtained are indicated in Table 12.

Table 12

S (ppm)	T(°C)	Paraff.	Naphthenes	Olefins	Aromatics	B.P.>	RON	MON
		(n+i-)		(n+i-)		200°C		
886	230	22.8	10.0	27.8	23.3	10.4	92.3	80.3
551	248	24.2	10.3	26.5	23.2	10.2	91.8	80.2
158	269	28.6	11.3	21.7	23.4	9.7	89.3	79.3

Table 13 compares the variations in the octane qualities of the products obtained with catalysts B, C and F, at 90% of HDS conversion. The catalysts of the present invention (B and C) have a lower loss, in terms of both RON and MON, with respect to F; catalyst C is, in particular, the one which ensures the lowest loss.

Table 13

=====				
	Catalyst	Δ RON	Δ MON	Δ RON+MON/2)

5	B	-3.2	-0.5	-1.85
	C	-1.8	0	-0.9
	F	-4.0	-1.4	-2.7
=====				

CLAIMS

- 1) The hydrodesulfuration of hydrocarbon mixtures having boiling ranges within the range of C_4 to $250^{\circ}C$, containing olefins and at least 150 ppm of sulfur, with the contemporaneous skeleton isomerization of said olefins, which comprises putting these hydrocarbon mixtures in contact with hydrogen and with a catalytic composition comprising:
 - a) a carrier of an acid nature consisting of a silica and alumina gel, amorphous to X-rays, with a molar ratio SiO_2/Al_2O_3 of 30/1 to 500/1, having a surface area ranging from 500 to 1000 m^2/g , a porosity of 0.3 to 0.6 ml/g and a pore diameter within the range of 10-40 Å;
 - b) a mixture of metals belonging to groups VI B and VIII deposited on the carrier in an overall quantity ranging from 2 to 67% by weight with respect to the total of (a) + (b).
- 2) The process according to claim 1, wherein the acid carrier of the catalyst has a ratio SiO_2/Al_2O_3 ranging from 50/1 to 300/1 and a porosity of 0.4 to 0.5 ml/g.
- 3) The process according to claim 1, wherein the mixture of metals (b) consists of a metal of group VI B and a metal of group VIII.
- 4) The process according to claim 1 or 3, wherein the metal of group VI B is selected from molybdenum and tungsten, and the metal of group VIII is selected from cobalt and nickel.

- 5) The process according to claim 4, wherein the metal of group VI B is molybdenum and the metal of group VIII is cobalt.
- 6) The process according to claim 1 or 3, wherein the metal of group VI B is in a quantity ranging from 5 to 50% by weight with respect to the total of (a) + (b) and the metal of group VIII is in a quantity ranging from 0.5 to 10% by weight with respect to the total of (a) + (b).
- 7) The process according to claim 6, wherein the metal of group VI B is in a quantity ranging from 8 to 30% by weight and the metal of group VIII is in a quantity ranging from 1 to 5% by weight.
- 8) The process according to claim 1 or 3, wherein the molar ratio between the metal of group VIII and the metal of group VI B is less than or equal to 2.
- 9) The process according to claim 8, wherein the molar ratio is less than or equal to 1.
- 10) The process according to claim 1 or 3, wherein the silica and alumina gel carrier (a) is used in the form of an extruded product with a ligand.
- 11) The process according to claim 10, wherein the ligand is selected from aluminum oxide, bohemite and pseudoboehmite.
- 12) The process according to claim 10, wherein the silica and alumina gel carrier (a) and the ligand are premixed in

weight ratios ranging from 30:70 and 90:10 and consolidated into the desired end-form.

13) The process according to claim 10, wherein the silica and alumina gel in extruded form is prepared as follows:

- 5 a) preparing an aqueous solution of a tetraalkylammonium hydroxide (TAA-OH), a soluble compound of aluminum capable of hydrolyzing in Al_2O_3 and a silicon compound capable of hydrolyzing in SiO_2 , in the following molar ratios

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ from 30/1 to 500/1;

- 10 TAA-OH/ SiO_2 from 0.05/1 to 0.2/1;

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ from 5/1 to 40/1;

b) heating the solution thus obtained to cause hydrolysis and gelation and obtain a mixture A with a viscosity ranging from 0.01 to 100 Pa sec;

- 15 c) adding to the mixture A first a ligand belonging to the group of bohemites or pseudoboemites, in a weight ratio with the mixture A of 0.05 to 0.5, and then a mineral or organic acid in a quantity ranging from 0.5 to 8 g per 100 g of ligand;

- 20 d) mixing and heating the mixture obtained under point (c) to a temperature ranging from 40° to 90°C until a homogeneous paste is obtained, which is subjected to extrusion;

e) drying of the extruded product and calcination in an oxidizing atmosphere.

- 25 14) The process according to claim 1, carried out at a tem-

perature ranging from 220°C to 360°C, at a pressure ranging from 5 to 20 kg/cm², at a WHSV ranging from 1 to 10 hours⁻¹ and with a quantity of hydrogen ranging from 100 to 500 times the quantity of hydrocarbons present (Nl/l).

5 15) The process according to claim 14, carried out at a temperature ranging from 250°C to 330°C, at a pressure ranging from 5 to 10 kg/cm², at a WHSV ranging from 2 to 6 hours⁻¹ and with a quantity of hydrogen ranging from 200 to 400 times the quantity of hydrocarbons present (Nl/l).

10 16) The process according to claim 1, wherein the hydrocarbon mixture which is subjected to desulfuration contains more than 600 ppm of sulfur.

17) The process according to claim 1, wherein the hydrocarbon mixtures which are subjected to hydrodesulfuration are
15 mixtures having boiling ranges within the range of C₃ to 220°C.

18) The process according to claim 1, wherein the catalysts are activated by sulfidation.

19) A bifunctional catalyst comprising:

20 (a) a carrier of an acid nature consisting of a silica and alumina gel, amorphous to X-rays, with a molar ratio SiO₂/Al₂O₃ of 30/1 to 500/1, having a surface area ranging from 500 to 1000 m²/g, a porosity of 0.3 to 0.6 ml/g and a pore diameter within the range of 10-40 Å;

25 b) a mixture of metals belonging to groups VI B and VIII de

posited on the carrier in an overall quantity which is greater than 50% and less than or equal to 67% by weight with respect to the total of (a) + (b).

20) The catalyst according to claim 19, containing a metal
5 of group VI B in a quantity greater than 45% and less than or equal to 57% by weight with respect to the total of (a) + (b), and a metal of group VIII in a quantity ranging from 5 to 10% by weight with respect to the total of (a) + (b).

21) The catalyst according to claims 19 or 20, wherein the
10 metal of group VI B is Mo and the metal of group VIII is Co.

22) A bifunctional catalyst containing:

(a) a carrier of an acid nature consisting of a silica and alumina gel, amorphous to X-rays, with a molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ of 30/1 to 500/1, having a surface area ranging
15 from 500 to 1000 m^2/g , a porosity of 0.3 to 0.6 ml/g and a pore diameter within the range of 10-40 Å;

b) a mixture of cobalt and molybdenum deposited on the carrier in an overall quantity ranging from 2 to 50% by weight with respect to the total of (a) + (b).

20 23) A process for preparing the catalysts according to claim 19, which comprises:

i) wetting the silica and alumina gel, optionally in extruded form, with an aqueous solution of a compound of the metal of group VI B;

25 ii) drying the resulting product, and optionally calcining

it;

iii) impregnating the product obtained under point ii) with an aqueous solution of a compound of the metal of group VIII;

5 iv) drying the impregnated product obtained under point iii) and calcining it in an oxidating atmosphere at a temperature ranging from 200 to 600°C.

24) A process for preparing the catalysts according to claim 19, which comprises wetting the silica and alumina
10 gel, optionally in extruded form, with an aqueous solution of a compound of a metal of group VI B and a compound of a metal of group VIII, drying the product thus obtained and calcining it in an oxidating atmosphere at a temperature ranging from 200 to 600°C.

15 25) A process for preparing the catalysts according to claim 22, which comprises:

i) wetting the silica and alumina gel, optionally in extruded form, with an aqueous solution of a compound of molybdenum;

20 ii) drying the resulting product, and optionally calcining it;

iii) impregnating the product obtained under point ii) with an aqueous solution of a compound of cobalt;

iv) drying the impregnated product obtained under point
25 iii) and calcining it in an oxidating atmosphere at a tem-

perature ranging from 200 to 600°C.

26) A process for preparing the catalysts according to claim 22, which comprises wetting the silica and alumina gel, optionally in extruded form, with an aqueous solution of a compound of molybdenum and a compound of cobalt, drying the product thus obtained and calcining it in an oxidating atmosphere at a temperature ranging from 200 to 600°C.

The representative Dr. Marco Gennari

10 7 May 1999

15

20